

酸化ほう素を添加したコークスの焼結と黒鉛化におよぼす加圧焼成温度の影響

萩尾 剛*・松下泰広**
小林和夫*・本田英昌*

(昭和52年2月18日受理)

Effect of Hot-pressing Temperature on Sintering and Graphitization of Coke with B_2O_3 Addition

Tsuyoshi HAGIO*, Yasuhiro MATSUSHITA**,
Kazuo KOBAYASHI*, and Hidemasa HONDA*

* National Industrial Research Institute of Kyushu, Tosu, Kyushu, Japan
** Nippon Crucible Co., Ltd., Inada, Higashiosaka, Osaka, Japan

Effect of hot-pressing temperature was investigated on some properties of polycrystalline coke compacts made from calcined pitch coke powder with 10% B_2O_3 addition at various temperatures from 1200 to 2200 °C under a pressure of 200 kg/cm². Bulk density was almost constant as 1.6 g/cm³ up to 1800 °C, and increased rapidly to about 2.0 g/cc above 2000 °C. Mechanical strength once decreased at temperature range from 1600 to 1800 °C, and it increased again above 2000 °C. Graphitization proceeded remarkably above 2000 °C. B_4C was formed at 1600 °C and amount of B_4C decreased with increase of temperature.

The hot-pressed compacts could be classified into three types. The first is the one made below 1400 °C in which coke particles adhered each other with B_2O_3 glass phase, the second is the one made between 1600 and 1800 °C which consist of the mixture of coke particle and small amount of B_4C exist independently, and the last is the one made above 2000 °C of which boron is considered to give strong influence for sintering and graphitization of coke by its diffusion into coke structure.

1. 緒 言

一般に炭素材は1000℃ないし1300℃で焼成したコークスに30~40多ピッチをバインダーとして混練し、成形、焼成することにより製造されている。その製造工程においてピッチバインダーを用いるのは、粉末冶金あるいは窯業などで採用されている粉末焼結法がコークスに対しては適用できないことによる。その原因として、コースを構成する炭素原子の自己拡散係数が小さいことがあげられる。

バインダーレス炭素成形体に関する研究報告はまだ数少なく、最近、Chard and Niesz¹⁾がHIP (Hot Isostatic Press) 法により、圧力約1000 kg/cm²、温度2200~2500℃の条件で高密度かつ高強度黒鉛成形体の製造を報告している。また、稲垣ら^{2),3)}は各種原料炭素を5 kbarの加圧下で約2000℃の加熱処理を行ない、黒鉛焼結体を得ているが、高圧による実験の場合は装置から

くる制限があり、試料寸法はかなり小さい。Neproschin⁴⁾もコークス粉末を2200~2800℃の加熱温度、300 kg/cm²の加圧で焼結を試みているが抗折力は最大約20 kg/cm²であり、焼結性は悪い。

さきに筆者ら^{5),6)}は、コークス粉末に酸化ほう素を少量添加し、200 kg/cm²の加圧下でこれを2200℃で焼成することにより、かさ密度2.0以上の高密度黒鉛焼結体を製造し得ることを報告した。特に酸化ほう素の添加量が約10wt%のとき、最大圧縮強度600 kg/cm²の焼結体を得た。

本報告は、酸化ほう素を添加したコークス粉末の加圧下焼結に関するものであり、その処理温度を変化させて得られた成形体の物性の変化を検討し、これとコークス単味で加圧下焼成して得られた成形体の物性を比較することにより、その焼結現象について2, 3の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 原料

* 九州工業技術試験所：佐賀県鳥栖市宿町

** 日本ルツボ(株)：大阪府東大阪市稲田925

用いたコークスは約1300℃の仮焼ピッチコークス(以下コークスという)で、これを149μm以下に粉碎し、さらにその15gずつを攪拌機で約30分間摩砕した。ついでこれに酸化ほう素を水溶添加し、乾燥したものを実験試料(以下B添加コークスという)とした。酸化ほう素の添加量は、先の報告⁹⁾で最大強度を示した10wt% (外掛け)と一定にした。比較のため、酸化ほう素を加えないコークス(以下コークス単味という)の試料も準備した。

2.2 成形体の製造

各原料は内径30mmの黒鉛ダイスに充填し、Fig.1に示す高周波誘導加熱装置に装入し、加圧下で所定温度まで昇温した。昇温中に生じる試料の収縮は同図に示すダイヤルゲージで測定した。圧力は200 kg/cm²とし、昇温速度は約1時間で室温から2000℃になるように設定した。1000℃までの温度測定はPt-PtRh熱電対により、1000℃以上は光高温計で測定した。処理温度としては1200, 1400, 1600, 1800, 2000および2200℃を選び、各温度での保持時間は30分とした。各温度で保持した後、加熱を止め、約15分間加圧の状態を保った。その後、圧力を取り除き、冷却後試料を取り出した。得られた成形体は径30mm、厚みは10~14mmの大きさであった。

2.3 物性測定

成形体のかさ密度は外寸法から求めた体積と重量から計算した。機械的強度はインストロン式オートグラフで測定し、成形体製造時の加圧方向の破壊強度を求めた。変位速度は1mm/分とした。曲げ試験は約10×10×30mmの試験片を3点法により行い、スパン距離は20mmとした。圧縮試験は約10×10×10mmの試験片で行った。強度値は同一試料につき2回測定し、その平均値で求めた。

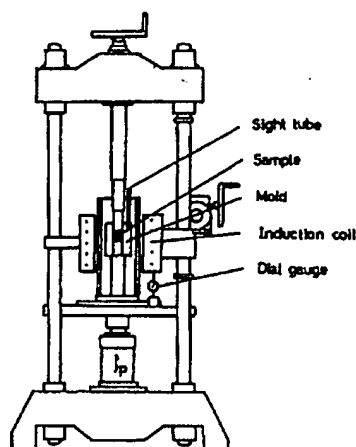


Fig. 1 Hot-press apparatus.

2.4 X線回折法および化学分析

X線回折は理学電機製ロータフレックスを用いた。X線管球の電圧、電流はそれぞれ35kV, 30mAとし、CuK_αを用いた。成型体中のコークスのX線パラメーターの測定は学振法⁷⁾に準じて行い、面間隔 $d_{(002)}$ 、見掛けの結晶子の大きさ $L_{(002)}$ 、および(112)回折線について調べた。内部標準シリコンの量は10wt%とした。成型体中のB₂Cの定量は、内部標準としてシリコンを3wt%添加し、カウント法によりB₂C(021)回折線とシリコン(311)回折線との強度比を求め、あらかじめ作成した検量線により求めた。成型体中のほう素量は、JIS R7223に準じ、化学分析により求めた。

3. 実験結果

3.1 試料の収縮

成形体の製造時に測定した試料の代表的な収縮曲線をFig.2に示す。曲線aはB添加コークスの収縮曲線を、曲線bはコークス単味の収縮曲線を示す。これらの収縮には黒鉛パンチ棒の熱膨張も加味されているので、試料の真の収縮とは一致しないが、曲線a, bを比較すると、B添加コークスは約150℃付近で収縮があり、さらに約1900℃付近から大きな収縮が始まっていることがわかる。

3.2 密度および機械的強度

Fig.3は処理温度に伴う成形体のかさ密度の変化を示す。コークス単味の成形体のかさ密度は処理温度の増加とともにわずかながら増加しているのに比べ、B添加コークスの成形体は1800℃まではおよそ一定した1.6g/cm³のかさ密度を示しており、2000℃になると急激な増加を示し、2200℃ではさらに大きく約2.0g/cm³のかさ

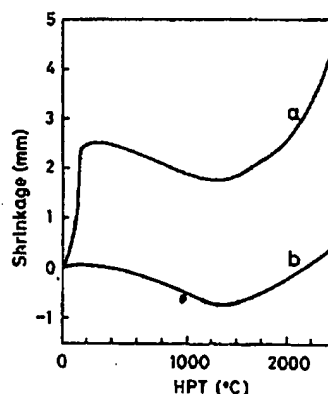


Fig. 2 Shrinkage curves of the samples with temperature under hot-pressing.

a: coke with 10% B₂O₃ addition
b: coke with no addition

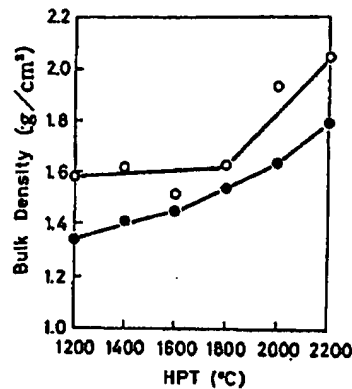


Fig. 3 Change of bulk density of the compacts with hot-pressing temperature.

○: coke with 10% B₂O₃ addition
●: coke with no addition

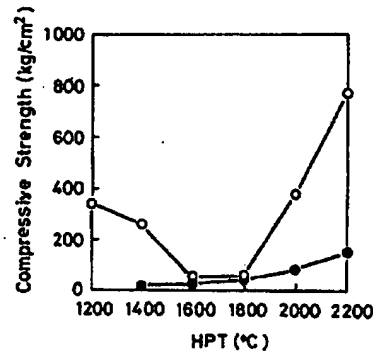
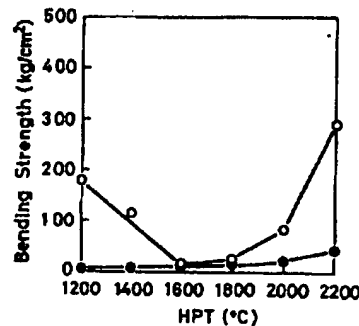


Fig. 4 Change of bending strength and compressive strength of the compacts with hot-pressing temperature.

○: coke with 10% B₂O₃ addition
●: coke with no addition

密度になる。また、1800°C以下のB添加コークスの成形体は、同温度のコークス単味の成形体よりも大きな密度を示している。Fig.4は、処理温度に伴う成形体の曲げ強度および圧縮強度の変化を示す。両強度とも同じ傾向を示し、コークス単味の成形体の強度が処理温度の上昇

とともにわずかながら増加するのに比べ、B添加コークスの成形体は全く異なった変化を示す。1200~1400°Cでは約300 kg/cm²の圧縮強度を持っているが、1600~1800°Cになるとその強度は低下し、コークス単味の成形体と同程度の強度となる。それは粉末が単に成形体を形成しているだけのもので、手で圧縮することにより容易に崩壊した。そして2000°Cになると再び強度が増加しており、2200°Cではさらに増大し、曲げ強度300 kg/cm²、圧縮強度780 kg/cm²の値を示す成形体となった。

3.3 コークスのX線パラメーター

Fig.5は得られた成形体中のコークスの処理温度に伴う面間隔 $d_{(002)}$ の変化を示す。B添加コークスの面間隔は、1800°Cまでは同温度で処理されたコークス単味の面間隔とほぼ一致しているが、2000°C以上では急激な減少を示し、2000°Cでは3.366 Å、2200°Cでは3.356 Åの値となる。その2000°Cにおける面間隔は、常圧下、2800°Cで熱処理されたコークス単味の面間隔に相当す

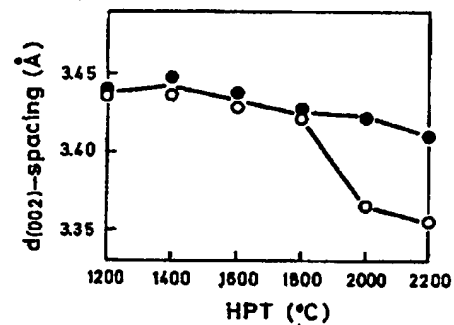


Fig. 5 Change of $d_{(002)}$ spacing of coke with hot-pressing temperature.

○: coke with 10% B₂O₃ addition
●: coke with no addition

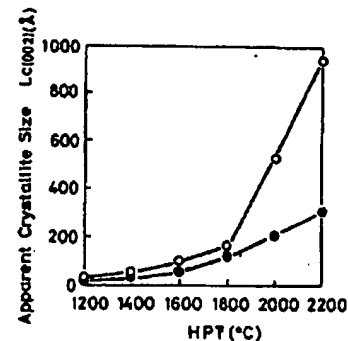


Fig. 6 Change of apparent crystallite size, $L_{c(002)}$, of coke with hot-pressing temperature.

○: coke with 10% B₂O₃ addition
●: coke with no addition

る。Fig. 6は処理温度の変化に伴う見掛けの結晶子の大きさ $L_{(002)}$ の変化を示す。見掛けの結晶子の大きさも面間隔と同様、B添加コークスは2000℃以上で増大し、2200℃では約950Åの大きさを示す。また、B添加コークスは2000℃で、すでに結晶子の三次元の規則性を表わす(112)回折線が顕著に認められた。この2000℃のB添加コークスにおける(112)回折線は、常圧下で2600℃処理されたコークス単味のそれに相当する発達を示していた。

3.4 B₄C量とほう素量

B添加コークスの成形体のX線回折図形を測定し、コークス以外の化合物の生成を確かめた。1200~1400℃では酸化ほう素の(310)回折線が、1600℃以上ではB₄Cの(021)回折線が認められたが、他の回折線は認められなかった。Fig. 7はX線回折により求めた処理温度に伴うB添加コークス成形体中のB₄C含有量の変化を示す。1600℃でのB₄C量は約2.6 wt%であり、その処理温度の上昇とともにB₄C量は減少している。そして2200℃では約1.2 wt%であった。Fig. 8は化学分析により求めた成形体中に残存する全ほう素量と、X線回折より求めたB₄Cとして存在するほう素量の処理温度に伴う変化

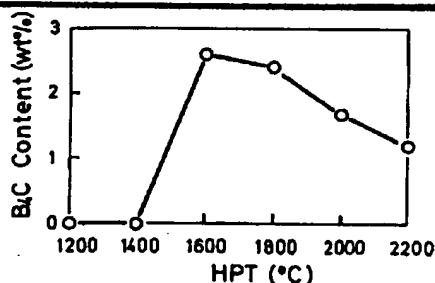


Fig. 7 Change of B₄C content in the compacts with hot-pressing temperature.

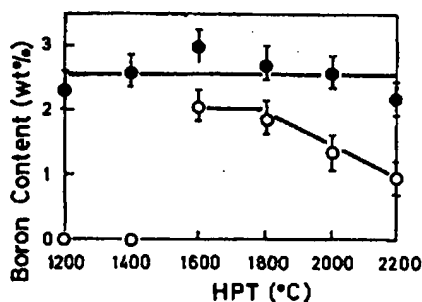


Fig. 8 Change of boron content in the compacts with hot-pressing temperature.

- : total boron content by chemical analysis
- : content of boron forming B₄C estimated by X-ray analysis

を示す。成形体中の全ほう素量は全処理温度範囲でほぼ一定した値を示している。1600~1800℃では、B₄C中のほう素量は残存全ほう素量に近い値を示しており、この温度範囲ではほう素は大部分B₄Cとして存在していることが推定できる。

4 考 察

コークス単味の成形体はその処理温度の増加とともにそのかさ密度、強度は増加するが、2200℃でもその圧縮強度は約150 kg/cm²と低く、殆んど焼結していなかった。それに対してB添加コークスは2000℃以上の温度で焼結していた。そしてB添加コークス成形体はその処理温度により3種類に分けられた。

1200~1400℃での成形体はコークスと酸化ほう素からなるものであり、添加した酸化ほう素がコークスのバインダーとして作用しているものと考えられる。その理由として以下に述べるものがあげられる。すなわち、Fig. 7やFig. 8のX線回折や化学分析の結果から、この温度範囲では、添加した酸化ほう素はマトリックスのコークスと未反応であり、そのまま酸化ほう素の形で存在していることが判る。さらに、Fig. 5やFig. 6のX線パラメーターの変化から、酸化ほう素の添加は同温度範囲ではコークスの構造に何ら影響を与えず、同温度でのコークス単味のX線パラメーターとほぼ同一であることが判る。また、Fig. 1に見られる約150℃付近の収縮は、水溶液の形で添加した酸化ほう素の脱水あるいは溶解にともなうコークス粒子の再配列によるものと考えられる。そして、その酸化ほう素がコークス粒のバインダーとして作用し、Fig. 4に示すように強度のある成形体を作っていることが判る。

1600~1800℃での成形体は強度のないコークスと少量のB₄Cからなる圧粉成形体であると考えられる。すなわち、この温度範囲ではFig. 7やFig. 8のX線回折や化学分析の結果から判るように、添加した酸化ほう素はコークスと反応し、B₄Cが生成している。そして、その成形体中のほう素の大部分はB₄Cの形で存在していると考えられる。さらに、この成形体の強度はFig. 4に示されるように、同温度で処理されたコークス単味のものと異ならず、それはコークスとB₄Cの単なる圧粉成形体であることが判る。また、成形体中のコークスのX線パラメーターも同温度で処理されたコークス単味のものと殆んど変化なく、2000℃以上で処理されて得られたB添加コークス成形体中のコークスに見られたような著しい面間隔、 $d_{(002)}$ の減少はなかった。

2000~2200℃での成形体は、大きなかさ密度と強度を持っており、Fig. 2の約1900℃付近からの大きな収

縮は、1900℃付近より焼結が進行し始めたことを示している。この成形体において特徴的なことは、コークスのX線パラメーターに大きな変化が生じていることと、B,Cの存在量が減少していることである。ほう素が黒鉛中に固溶しX線パラメーターに変化を与えることは、すでに多くの研究者^{7)~11)}によって認められている。本実験においても2000℃以上の温度でほう素がコークス中に拡散、固溶することにより、X線パラメーターに変化が生じたといえる。しかも面間隔の減少、結晶子の増大さらに(112)回折線の発達からみて黒鉛構造が著しく改善されていることが判る。一方、黒鉛化触媒として金属の添加が知られている^{12)~14)}。これらの場合、添加した金属がコークスと反応し、炭化金属を生成し、その炭化金属から黒鉛構造成分が析出することが知られている。そしてその場合にはX線(001)回折線に黒鉛構造成分によるシャープなピークが出現し、複合図形を示すことが知られているが、本実験の場合にはそのような現象は全く観察されず、処理温度とともに(001)回折線が単一ピークで徐々に黒鉛構造へ移行していく。このことは、ほう素は他の金属と全く異なる効果をおよぼしているものと考えられる。おそらく固溶にともなうほう素の拡散がコークス構造の秩序化に何らかの影響をあたえているものと推定できる。本実験の場合、このほう素の大部分は一度生成したB,Cから供給されていると考えられ、さらに加圧下ではこのほう素の拡散現象がコークス構造中の炭素原子の移動を助長し、焼結が生じたものと推定される。

以上のように、処理温度を変化させて製造したB添加コークス成形体の物性を調べた結果、強度のある焼結体を得るには2000℃以上の処理温度が必要であることがわかった。そして、その成形体の密度や強度の増大はほう素のコークス中への拡散と密接な関係のあることがわかった。しかし、その焼結機構の議論については、より詳細な実験が必要である。

5. ま と め

コークスに酸化ほう素を添加し、加圧下で1200~2200℃の各温度で処理し成形体を製造した。その物性やコークスのX線パラメーターを測定し、処理温度の影響を調べた。得られた結果は次のとおりである。

1) 1200~1400℃で得られた成形体は、酸化ほう素がコークス粒のバインダーとして作用している成形体であった。

2) 1600~1800℃で得られた成形体は、単にコークスとB,Cの混合成形体で、焼結は認められなかった。

3) 2000~2200℃で得られた成形体は、密度、強度の大きな焼結体であった。そして、その焼結はコークス中へのほう素の拡散と密接な関係のあることがわかった。

文 献

- 1) Chard W. C. and Niesz D. E. Abstract for the 11th Carbon Conf. (1973)
- 2) 稲垣, 中, 粉体および粉末冶金, 22, 87, (1975)
- 3) 稲垣, 三輪, 炭素, No. 85, 69, (1976)
- 4) Neproschin B. I. et al, Sov. Powder Metall. Met. Ceram. V13, N3, Mar., 210 (1974)
- 5) 小林, 松下, 小川, 本田, 炭素, No. 82, 118, (1975)
- 6) 松下, 萩尾, 小林, 本田, 炭素, No. 86, 112, (1976)
- 7) 炭素材料研究会, "炭素材料入門", 184 (1972)
- 8) F. Tombrel, Rev. Hautes. Tempér. et Réfract., t.3, 79 (1966)
- 9) J. A. Turnbull et al, Carbon, 3, 387 (1966)
- 10) W. V. Kotlensky, Carbon, 5, 409 (1967)
- 11) C. E. Lowell, J. Amer. Ceram. Soc., 50, No 3, 142 (1967)
- 12) S. Marinković et al, Carbon, 7, 185 (1969)
- 13) Jean-Pierre Rouchy et Jacques Méring, C. R. Acad. Sc. Paris, 277, série C, 533 (1973)
- 14) 石川, 鈞, 水谷, 吉沢, 炭素, No. 41, 18 (1965)
- 15) 山田, 炭素, No. 43, 18 (1965)
- 16) 大谷, 大谷, 宇津木, 炭素, No. 68, 10 (1972)

Best Available Copy